

УДК 538.915

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Т.Т. Бажиров, М.Х. Салахов

Аннотация

В статье подробно описана реализация метода получения данных об энергетических зонах твердых тел и приведены результаты расчетов дисперсионных соотношений для трех полупроводников с различными величинами ширины запрещенной зоны. Волновые функции и энергетические уровни в первоначальном приближении рассчитываются с помощью теории функционала плотности (ТФП). На основе результатов ТФП и многочастичной теории возмущений в приближении GW изложен механизм расчета уровней энергии квазичастиц. Значения собственных энергий внутри зоны Бриллюэна получены с большой точностью путем реализации высоких параметров сходимости расчетов и использования интерполяции Ванье. Показано, что рассчитанные квазичастичные уровни энергии находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, а также отмечены ограничения и преимущества использования описанного подхода.

Ключевые слова: теория функционала плотности, приближение GW, собственная энергия, зонная структура, квазичастичные уровни энергии, электронные переходы, дисперсионные соотношения.

Введение

В настоящее время первопринципные квантово-механические расчеты считаются одним из самых достоверных и точных теоретических подходов во многих областях фундаментальной науки. Теория функционала плотности (ТФП) [1–4] является одной из наиболее глубоко разработанных и наиболее широко используемых среди первопринципных подходов. На основе ТФП ведутся исследования практически во всех областях физики твердого тела. Существует много модификаций ТФП, адаптированных под решение конкретных задач и различающихся уровнем сложности исходных параметров и необходимых вычислений [5, 6]. Тем не менее даже в самой простой и физически прозрачной формулировке ТФП может быть использована вместе с многочастичной теорией возмущений для получения данных об электронной структуре многих веществ с хорошей точностью.

Информация о характере электронной структуры является важной для приложений. Для примера можно назвать хотя бы такие широко востребованные области, как солнечная энергетика и светодиодная техника. В зависимости от строения зонной структуры энергетических уровней кристаллов полупроводников можно предсказывать свойства последних и пытаться ими управлять [7]. Электронные переходы в полупроводнике между зоной проводимости и валентной зоной полностью определяют его оптические свойства. Именно поэтому точные расчеты ширины запрещенной зоны и ее характера (прямая или непрямая) позволяют более полно характеризовать степень применимости образца для конкретных оптических приложений.

В рамках ТФП, как правило, невозможно получить значения энергий одно-электронных возбуждений точно, поскольку она является теорией основного состояния. Есть несколько способов улучшить результат, в основном являющихся обобщениями изначального метода. Одной из наиболее предпочтительных на данный момент является квазичастичная теория в приближении локальной плотности с динамическим обменным экранированием [8–10]. Последнее представляет собой много-частичный эффект и дает возможность существенно улучшить погрешность расчетов для энергий междузонных переходов.

Поскольку большинство оригинальных и обзорных работ в рассматриваемой области опубликованы в иностранной литературе, мы приводим в настоящей статье подробное описание и результаты использования метода многочастичной теории возмущений в приближении GW на основе расчетов ТФП. Вначале рассматриваются фундаментальные положения теории функционала плотности, которая позволяет получить в нулевом приближении волновые функции и энергетические уровни рассматриваемой системы. Затем излагаются основы многочастичной теории возмущений, а именно: функция Грина как основной параметр задачи, уравнение Дайсона и оператор собственной энергии как главная цель расчета. Проведены аналогии с теорией рассеяния, помогающие интерпретировать предложенный формализм. Наконец, изложена методика расчета и результаты.

Новизна полученных результатов для зонных структур исследованных полупроводников состоит в том, что расчет был осуществлен с использованием предельно достижимых параметров сходимости, а также интерполяции Ванье [11], которая дает возможность получить значения квазичастичных уровней энергии в любой точке вдоль выбранного пути внутри зоны Бриллюэна. В литературе существует несколько установившихся методов расчетов в приближении GW, хорошо зарекомендовавших себя ранее. Они, как правило, различаются тем, каким образом производится ренормализация G (функции Грина) и W (экранированного кулоновского взаимодействия). В настоящей работе использован метод, разработанный Луи (Louie) и коллегами [9, 12], в котором реализована ренормализация только функции Грина (так называемый подход G_0W_0).

1. Основы теории функционала плотности

В рамках нерелятивистской квантовой механики и приближения Борна–Оппенгеймера [13] стационарное состояние N электронов можно описать волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, являющейся решением уравнения Шредингера:

$$H\Psi = \left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где H – гамильтониан электронной подсистемы, U описывает электрон-электронное взаимодействие и одинаков для всех систем, в то время как вид внешнего потенциала V зависит от конкретной системы. Существует большое количество методов решения многочастичного уравнения Шредингера, основанных на разложении волновой функции с использованием определителя Слейтера. Простейший из них – метод Хартри–Фока [13], на основе которого развит ряд современных методов. Общей проблемой для них является значительная вычислительная трудоемкость, из-за которой область применения метода Хартри–Фока и его модификаций ограничена не слишком большими системами. Метод ТФП в значительной степени решает проблему расчета систем, включающих большое число частиц, путем сведения задачи о системе многих тел с потенциалом электрон-электронного взаимодействия U к одночастичной задаче, в которой слагаемое U отсутствует.

Хоэнберг и Кон показали [2], что по заданной плотности частиц можно найти соответствующую волновую функцию основного состояния $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Иными словами, Ψ_0 – единственный функционал от n_0 , а следовательно, все остальные наблюдаемые физические величины также являются функционалами n_0 .

Вариационная задача отыскания минимума функционала энергии может быть решена с помощью метода множителей Лагранжа, как это и было сделано Коном и Шэмом [3]. Таким образом, функционал энергии в приведенном выше выражении может быть записан как эффективный функционал плотности частиц в одночастичной системе:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle, \quad (2)$$

где T_s означает кинетическую энергию свободной частицы, а V_s – эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно, что $n_s(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n(\mathbf{r})$, если V_s представлен в виде $V_s = V + U + (T - T_s)$.

Решение уравнений Кона–Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

дает орбитали φ_i , по которым восстанавливается электронная плотность $n(\mathbf{r})$ исходной многочастичной системы:

$$n(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4)$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{\text{XC}}[n_s(\mathbf{r})], \quad (5)$$

где второе слагаемое (потенциал Хартри) описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание, а последнее слагаемое V_{XC} называется обменно-корреляционным потенциалом и включает все многочастичные взаимодействия. Решение самосогласованных уравнений Кона–Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений. Как правило, отталкиваясь от начального приближения для $n(\mathbf{r})$, рассчитывается соответствующее слагаемое V_s , для которого затем решаются уравнения Кона–Шэма, из которых получается φ_i .

В физических приложениях для функционалов обменно-корреляционной энергии наиболее распространено приближение локальной плотности (LDA) [5]:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n) n(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (6)$$

В рамках этого приближения обменно-корреляционная энергия считается зависящей только от электронной плотности в заданной точке пространства. Существуют более сложные способы описания корреляционного взаимодействия, основанные на включении зависимости от производных плотности, например метод обобщенных градиентов (GGA), и нелокальных поправок. Зачастую они приводят к существенному усложнению расчетов и при этом не всегда имеют под собой глубокую физическую обоснованность.

Формализм ТФП позволяет получить собственное значение энергии и волновую функцию основного состояния самосогласованно. Помимо этого те же параметры

для возбужденных состояний в рамках ТФП могут быть получены несамосогласованно путем решения уравнений Кона–Шэма с использованием заданного значения обменно-корреляционного потенциала. Данный подход позволяет получить сведения о дисперсионных соотношениях электронных уровней вещества в первом приближении. Точность, с которой зонная структура может быть определена по ТФП, как правило, невысока, поскольку, как отмечено выше, последняя представляет собой теорию основного состояния. Поэтому мы используем многочастичную теорию возмущений для улучшения результатов.

2. Основы многочастичной теории возмущений

2.1. Функция Грина. Процесс возбуждения электрона, связанный с переходом из валентной зоны в зону проводимости с поглощением фотона, является многочастичным и, вообще говоря, не может быть описан в рамках одноэлектронной модели [13]. Это связано с тем, что для физически правильного рассмотрения задачи об излучении/поглощении электрона необходимо учесть, что отталкивательное кулоновское взаимодействие создает область «разряджения» непосредственно вблизи рассматриваемого заряда. Однако, как показывает практика, концепции зонной структуры и энергии Ферми остаются применимыми в том случае, когда мы рассматриваем многочастичные эффекты путем введения терминологии квазичастиц. В случае обратной спектроскопии, когда электрон с избыточной энергией добавляется в систему и по частоте испускаемого в результате фотона измеряется ширина запрещенной зоны, квазичастица представляет собой электрон и окружающую его кулоновскую дырку. Последняя уменьшает эффективный заряд квазичастицы, поэтому взаимодействие между последними слабее, чем кулоновское взаимодействие между электронами в чистом виде.

Теоретическое описание процессов, сопровождающихся высвобождением или добавлением электрона, подразумевает под собой наличие механизмов описания изменения состояния системы при переходе от N к $(N \pm 1)$ числу частиц. Для этого используется многочастичная теория возмущений, в которой центральной переменной является временно-упорядоченная функция Грина $G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ [13–15]. Она содержит энергии возбуждений ϵ_i и времена релаксации. Кроме того, из нее могут быть получены электронная плотность основного состояния, средние значения одночастичных операторов и, следовательно, энергия основного состояния. Функция Грина содержит намного больше информации, чем электронная плотность, но одновременно является и намного более сложной для расчетов, поэтому редко применяется для исследования свойств основного состояния.

Для дальнейшего описания используем операторы поля во вторичном квантовании $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ и $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$, которые описывают процессы аннигиляции и создания электрона в точке \mathbf{r} [13–15]. Функция Грина электрона может быть определена таким образом, что $i\hbar G^e(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ есть амплитуда вероятности процесса перехода электрона из точки (\mathbf{r}, t) в (\mathbf{r}', t') . Аналогично мы можем определить и функцию Грина для дырки $i\hbar G^h(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$. Тогда мы будем иметь выражение для полной функции Грина в представлении Гейзенберга:

$$G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = G^e(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') - G^h(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_0^N | \hat{T}[\hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'t')] | \Psi_0^N \rangle, \quad (7)$$

где $|\Psi_0^N\rangle$ характеризует основное состояние системы, \hat{T} – оператор упорядочения во времени, а оператор $\hat{\psi}(\mathbf{r}t)$ получен из $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ с помощью оператора эволюции $\hat{U}(t, t') = \exp[-i\hat{H}(t - t')/\hbar]$.

Рассмотрим временно-упорядоченную функцию Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau)$ стационарной системы с $\tau = t - t'$. Если мы используем соотношение полноты $\sum_i |\Psi_i^{N\pm 1}\rangle \langle \Psi_i^{N\pm 1}| = 1$, где $\{|\Psi_i^{N\pm 1}\rangle\}$ – полный набор векторов состояний системы $N \pm 1$ частиц, поместив его между двумя операторами поля в (7), перейдя к представлению Шредингера и используя следующие обозначения:

$$\psi_i^{N-1}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_i^{N-1} | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0^N \rangle, \quad \psi_i^{N+1}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0^N | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_i^{N+1} \rangle, \quad (8)$$

$$\epsilon_i^{N-1} = E_0^N - E_i^{N-1}, \quad \epsilon_i^{N+1} = E_i^{N+1} - E_0^N, \quad (9)$$

мы можем получить выражение для функции Грина в виде:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) = -\frac{i}{\hbar} \sum_i \psi_i^{N+1}(\mathbf{r}) \psi_i^{N+1*}(\mathbf{r}') e^{-i\epsilon_i^{N+1}\tau/\hbar} \theta(\tau) + \\ + \frac{i}{\hbar} \sum_i \psi_i^{N-1}(\mathbf{r}) \psi_i^{N-1*}(\mathbf{r}') e^{-i\epsilon_i^{N-1}\tau/\hbar} \theta(-\tau). \quad (10)$$

Суммирование идет по основному и всем возбужденным состояниям системы. Добавление электрона характеризуется положительными значениями τ , и наоборот. Следовательно, можно заключить, что G содержит полный спектр возбуждений. Используя преобразование Фурье для функции Хевисайда и переходя к частотному представлению, получим выражение для функции Грина в представлении Лемана

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i^{N+1}(\mathbf{r}) \psi_i^{N+1*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \epsilon_i^{N+1} + i\eta} + \sum_i \frac{\psi_i^{N-1}(\mathbf{r}) \psi_i^{N-1*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \epsilon_i^{N-1} - i\eta}, \quad (11)$$

где η – бесконечно малая величина, служащая для целей регуляризации. Используя данное представление, можно видеть, как на основе знания волновых функций и собственных значений энергии можно вычислить функцию Грина.

2.2. Уравнение Дайсона. Теория возмущений предполагает наличие нулевого приближения и механизма улучшения последнего. Прежде было описано, каким образом возможно на основе ТФП получить волновые функции и собственные значения энергии и, соответственно, функцию Грина в нулевом приближении. Уравнение Дайсона [15] позволяет построить механизм улучшения начальных результатов с учетом многочастичных эффектов

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \Sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \omega) G(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', \omega) d^3r'' d^3r''', \quad (12)$$

где $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ – функция Грина для системы в рамках теории среднего поля

$$\hat{h}_0 \phi_i^0(\mathbf{r}) = \epsilon_i^0 \phi_i^0(\mathbf{r}), \quad (13)$$

описываемой одночастичным гамильтонианом

$$\hat{h}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (14)$$

где V_{ext} – потенциал, создаваемый атомами кристаллической решетки. Функцию Грина $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ получают на основе уравнения (11), используя волновые функции $\phi_i^0(\mathbf{r})$ и энергии ϵ_i^0 . Нелокальная зависящая от частоты функция $\Sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \omega)$ есть неэрмитов оператор собственной энергии, который содержит все многочастичные эффекты обменно-корреляционного взаимодействия сверх потенциала Хартри.

Используя представление Лемана (11) и подставив его в (12), мы получим для волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$ и энергий ϵ_i следующее уравнение

$$\hat{h}_0(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i/\hbar)\psi_i(\mathbf{r}') d^3r' = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (15)$$

которое является нелинейным по ϵ_i . Несмотря на то что оно выглядит очень похожим на одночастичные уравнения таких подходов теории среднего поля, как методы Хартри, Хартри–Фока и ТФП, оно выходит за рамки приближения среднего поля, поскольку оператор собственной энергии включает в себя динамические многоэлектронные процессы. Следовательно, функции $\psi_i(\mathbf{r})$ и энергии ϵ_i не должны восприниматься как одно-электронные величины.

Для лучшего понимания физической сущности оператора собственной энергии перепишем уравнение Дайсона, заменяя G на $G_0 + G_0\Sigma G$ и опуская знак интегрирования

$$G = G_0 + G_0\Sigma G_0 + G_0\Sigma G_0\Sigma G_0 + G_0\Sigma G_0\Sigma G_0\Sigma G_0 + \dots \quad (16)$$

Как видим, это уравнение представляет собой типичное уравнение теории рассеяния, где различные члены в сумме описывают одиночные, двойные, тройные и т. д. процессы рассеяния, а Σ – рассеивающий потенциал. Легко провести необходимые аналогии и представить процесс с помощью диаграмм Фейнмана. Интерпретация в рамках теории рассеяния позволяет построить приближение для Σ путем суммирования необходимого числа диаграмм для конкретной электронной системы. Однако в общем случае сходимость подобных приближений оставляет желать лучшего, поэтому мы остановимся на систематическом алгебраическом методе.

3. Метод расчета

3.1. Приближение GW. На практике невозможно получить точное выражение для собственной энергии, поэтому необходимо аппроксимировать ее, например, используя приближение GW [8, 9]. Последнее содержит в себе обменное взаимодействие и позволяет учесть в значительной степени электронную корреляцию

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = i\hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau + \eta). \quad (17)$$

Для вычисления вклада собственной энергии в энергетические уровни квазичастиц удобно воспользоваться преобразованием Фурье

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega')W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega')e^{i\omega'\eta} d\omega'. \quad (18)$$

В правой части равенства первая функция представляет собой рассмотренную выше функцию Грина невзаимодействующей системы (13), а вторая является динамически экранированным кулоновским взаимодействием $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$, которая связана с прямым кулоновским взаимодействием $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ через обратную функцию диэлектрической проницаемости по формуле

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3r'' = \\ &= v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3r''. \end{aligned} \quad (19)$$

Экранированное взаимодействие $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ описывает эффективный потенциал, индуцированный в точке \mathbf{r}' квазичастицей, находящейся в точке \mathbf{r} : кулоновский

потенциал электрона отталкивает находящиеся по соседству другие электроны и таким образом формирует обменно-корреляционную дырку, чей эффективный положительный заряд $n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$, в свою очередь, экранирует прямой кулоновский потенциал $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Аналогично, эффективный отрицательный заряд экранирует кулоновский потенциал дырки. Для расчета функции диэлектрической проницаемости в приближении GW используется метод случайной фазы (RPA) [16]

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) d^3 r'', \quad (20)$$

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = i\hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -\tau). \quad (21)$$

Данное приближение учитывает определенную совокупность процессов рассеяния, упомянутых выше. Используя выражение (11) для G_0 , мы можем получить для фурье-преобразования функции поляризации (20) формулу

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{unocc.}} \phi_i^0(\mathbf{r}) \phi_i^{0*}(\mathbf{r}') \phi_j^0(\mathbf{r}') \phi_j^{0*}(\mathbf{r}) \times \\ \times \left(\frac{1}{\hbar\omega + \epsilon_i^0 - \epsilon_j^0 + i\eta} - \frac{1}{\hbar\omega + \epsilon_j^0 - \epsilon_i^0 - i\eta} \right) \quad (22)$$

в терминах волновых функций функции $\phi_i^0(\mathbf{r})$ и энергии ϵ_i^0 .

Стоит заметить, что в рамках изложенного формализма метод Хартри–Фока может быть получен, если мы пренебрежем зависимостью собственной энергии от частоты:

$$\Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = i\hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; -\eta) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (23)$$

Сравнивая это выражение с (17), можно заключить, что приближение GW является разложением собственной энергии до первого порядка по экранированному взаимодействию, что позволяет достичь гораздо большей точности, чем использование прямого кулоновского потенциала. В силу формальной схожести двух подходов GW может быть интерпретирован как метод Хартри–Фока с динамически экранированным взаимодействием W вместо статического прямого v .

3.2. Численная реализация. Для расчета зонной структуры более эффективным является нахождение ϵ_i непосредственно из квазичастичного уравнения (15). Более того, можно использовать тот факт, что оно формально очень похоже на уравнение Кона–Шэма (3). Перепишем последнее в более удобном виде:

$$\hat{h}_0 \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

где V_{xc} – локальный обменно-корреляционный потенциал. Во многих случаях собственные значения энергии ϵ_i^{KS} сами по себе дают приемлемую оценку электронной структуры и находятся в качественном согласии с экспериментом. Для систем, в которых квазичастичные волновые функции известны, зачастую справедливо $\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \approx \psi(\mathbf{r})$ [23]. Данные факты позволяют заключить, что поправки, вносимые оператором собственной энергии $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i/\hbar) - V_{\text{xc}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, малы и первый порядок теории возмущений является достаточным

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{\text{KS}} + \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_i/\hbar) - V_{\text{xc}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle. \quad (25)$$

Решение данного нелинейного уравнения подразумевает знание частотной зависимости оператора собственной энергии, которая в общем случае неизвестна. Поэтому

мы используем линейное разложение

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i/\hbar) \approx \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{\text{KS}}/\hbar) + \frac{\epsilon_i - \epsilon_i^{\text{KS}}}{\hbar} \frac{\partial \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{\text{KS}}/\hbar)}{\partial \omega}, \quad (26)$$

которое, в свою очередь, дает

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{\text{KS}} + Z_i \langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_i^{\text{KS}}/\hbar) - V_{\text{xc}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle, \quad (27)$$

где фактор ренормализации для квазичастиц задается выражением

$$Z_i = \left(1 - \left\langle \varphi_i^{\text{KS}} \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{\text{KS}}/\hbar)}{\partial \omega} \right| \varphi_i^{\text{KS}} \right\rangle \right)^{-1}. \quad (28)$$

Разделив экранированное взаимодействие W на прямое кулоновское v и остаток $W - v$, мы можем отдельно анализировать вклад обменного и корреляционного взаимодействий в собственную энергию в приближении GW

$$\Sigma^{\text{GW}} = i\hbar G_0^{\text{KS}} W = i\hbar G_0^{\text{KS}} v + i\hbar G_0^{\text{KS}} (W - v) = \Sigma_x^{\text{GW}} + \Sigma_c^{\text{GW}}. \quad (29)$$

Вместо G_0 мы используем здесь функцию Грина, полученную решением уравнений Кона–Шэма G_0^{KS} . Подставляя данное разложение в равенство (18), будем иметь

$$\Sigma_x^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\omega' \eta} d\omega', \quad (30)$$

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') [W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') - v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] e^{i\omega' \eta} d\omega'. \quad (31)$$

Интеграл в уравнении (30) может быть найден аналитически, в результате получаем известное выражение для обменного слагаемого Хартри–Фока

$$\langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma_x^{\text{GW}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle = \sum_j^{\text{occ.}} \int \frac{\varphi_i^{\text{KS}*}(\mathbf{r}) \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \varphi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \varphi_j^{\text{KS}*}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r'. \quad (32)$$

В общем случае слагаемое (31) необходимо находить численно. Для этих целей контур интегрирования деформируют в комплексную плоскость так, чтобы аналитические продолжения G_0 и W были более гладкими внутри.

Пусть волновые функции в ТФП представлены в базисе $\{\zeta_\alpha(\mathbf{r})\}$. В соответствии с равенством (22) мы можем записать функцию поляризации и все относящиеся к ней величины через произведения $\xi_\mu(\mathbf{r}) = \zeta_\alpha^*(\mathbf{r}) \zeta_\beta(\mathbf{r})$, где $\mu = (\alpha, \beta)$:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}(\omega) \xi_\mu^*(\mathbf{r}) \xi_\nu(\mathbf{r}'). \quad (33)$$

Опишем теперь пошаговый алгоритм решения:

- вычисляются волновые функции $\varphi^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ и энергии ϵ_i^{KS} , на этом этапе можно вычислить обменный член (32);
- матрица поляризации $P_{\mu, \nu}(\omega)$ вычисляется в соответствии с (22);
- матрица диэлектрической проницаемости находится по формуле

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \sum_{\gamma} v_{\mu\gamma} P_{\gamma\nu}(\omega);$$

- рассчитывается экранированное взаимодействие $W_{\mu\nu}(\omega) = \sum_{\gamma} \epsilon_{\mu\gamma}^{-1}(\omega) v_{\gamma\nu}$;
- корреляционный член $\langle \varphi_i^{\text{KS}} | \Sigma_x^{\text{GW}} | \varphi_i^{\text{KS}} \rangle$ вычисляется в соответствии с формулой (31);
- энергетические уровни квазичастиц вычисляются по (27), (28).

Данный алгоритм был реализован в программном коде Berkeley GW. Код представляет собой надстройку для применения метода GW в описанной формулировке. Для расчета начальных приближений волновых функций и собственных значений энергии могут быть использованы любые общедоступные коды. В нашем случае был использован пакет Quantum Espresso [17]. GW-код дает возможность эффективно рассчитывать квазичастичные уровни энергии, используя высокие параметры сходимости, сохраняющие норму псевдопотенциалы и базис из плоских волн [18, 19], а также интерполяцию Ванье [11]. Необходимо отметить, что код предоставляет возможность решать уравнение Бете–Солпитера [13, 20], позволяющее, в частности, исследовать экситонные возбуждения и находить спектры поглощения кристаллов.

4. Примеры расчетов в приближении GW

Несмотря на то что самое первое упоминание о модели квазичастиц было в 1965 г. в статье Хедина [8], ввиду большой вычислительной емкости первые квантово-механические расчеты по методу GW были произведены только в середине 80-х годов Хайбертсоном и Луи [9] и независимо Голдби [22]. Несмотря на неизбежную необходимость введения нескольких дополнительных приближений в процессе расчета, связанную с ограниченными компьютерными мощностями, имевшимися в то время, даже первые результаты были многообещающими. Рассчитанная указанными авторами ширина запрещенной зоны для Si находится в пределах 0.1–0.2 эВ от экспериментального значения. Вскоре после этого ширина зоны проводимости была оценена для многих других полупроводников с той же самой точностью [21]. После этого приближение GW было применено с успехом для расчетов большого числа полупроводников. Принципиальный эффект поправки собственной энергии на зонную структуру выражается в сдвиге вниз валентной зоны и сдвиге вверх зоны проводимости, увеличивая таким образом энергетическую щель. Рис. 1 иллюстрирует этот эффект.

Применимость метода не ограничивается только полупроводниками и изоляторами. Корреляционно-индуцированное уменьшение ширины зоны проводимости для металлов также может быть описано в рамках поправки собственной энергии GW. Уменьшение ширины зоны отражает эффект увеличения эффективной массы квазичастиц (облако поляризации увеличивает массу электрона) по сравнению со свободным электроном. По этой причине оператор собственной энергии еще иногда называют оператором массы. На рис. 2 показана зона проводимости для натрия. Уменьшение ширины зоны вследствие поправок GW приводит к почти идеальному согласию с экспериментальными данными. Более того, в рамках используемого формализма можно также исследовать динамику релаксации. Экспериментальные данные могут быть получены путем двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии, в которой первый фотон используется для возбуждения, а второй – для зондирования состояния системы. Временной промежуток между фотонами может быть изменен таким образом, чтобы наблюдать динамику системы на различных стадиях. На рис. 3 на примере Ag показана теоретическая зависимость по формуле $\tau = \Gamma^{-1}$, полученная по мнимой части энергии квазичастиц, и экспериментальные данные двухфотонной спектроскопии. Видно хорошее согласие между теорией и экспериментом.

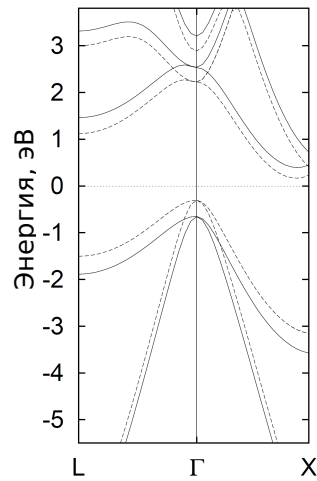


Рис. 1. Энергетическая зонная структура для кремния в рамках приближения локальной плотности ТФП (штриховые линии) и в рамках GW-приближения. Как видно, поправки GW сдвигают соответствующие энергетические зоны вниз или вверх, при этом оставляя дисперсию неизменной [9]

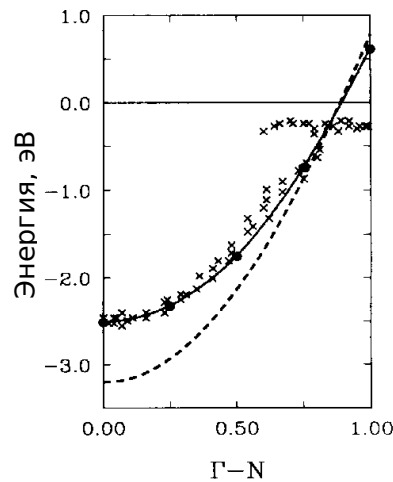


Рис. 2. Энергетический спектр для натрия в рамках приближения локальной плотности ТФП (штриховая линия), GW-приближения в сравнении с экспериментальными данными (кресты) [23]

5. Результаты расчетов и их обсуждение

На рис. 4–6 представлены результаты расчета зонной структуры для арсенида галлия (GaAs), фосфата алюминия (AlP) и хлорида лития (LiCl). Первый является собой типичный полупроводник с относительно малым значением ширины запрещенной зоны, во втором ширина запрещенной зоны больше, и, наконец, третий является типичным изолятором. ТФП-расчет был реализован в рамках модели псевдопотенциала. Псевдопотенциалы для алюминия, галлия, мышьяка, фосфора и лития включают электронные уровни внешних оболочек. Влияние учета внутренних оболочек было также оценено и оказалось мало в расчетах для рассматриваемых элементов. Был применен базис из плоских волн. Граничное значение

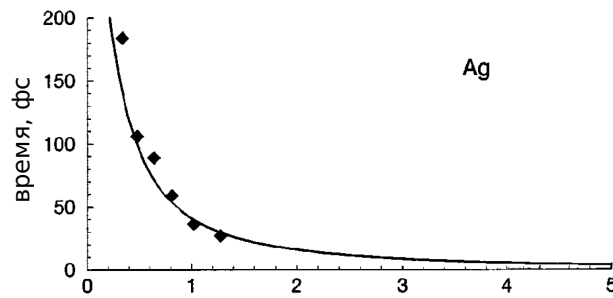


Рис. 3. Динамика релаксации, измеренная с помощью временно-разрешенной двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии (ромбы) и рассчитанная в приближении GW [24]

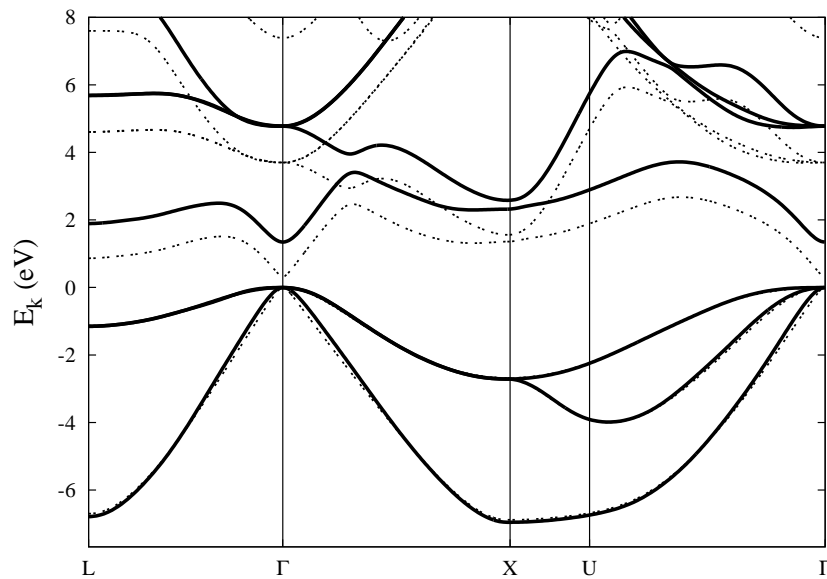


Рис. 4. Зонная структура GaAs, рассчитанная в приближении локальной плотности (штриховая линия) и в приближении GW (сплошные линии). По оси x отложена координата внутри зоны Бриллюэна и отмечены точки максимальной симметрии. Ширина запрещенной зоны составляет: прямая щель вдоль Γ – Γ – 0.33 (ТФП), 1.35 (GW), 1.42 эВ (эксперимент [25]); непрямая вдоль Γ – X – 1.31 (ТФП), 2.30 (GW), 1.98 эВ (эксперимент) [26]

кинетической энергии было взято на уровне 1360 эВ (100 Ридберг). В расчете ТФП было использовано 600 энергетических зон. Для диэлектрической функции также использовано граничное значение энергии в 1360 эВ.

Можно видеть, как GW-подход улучшает согласие с экспериментальными данными, не изменяя энергетическую дисперсию. Для арсенида галлия общий вид дисперсионных соотношений совпадает с результатами предыдущих расчетов [12, 31, 32], однако в наши численные результаты несколько лучше согласуются с экспериментальными данными для ширины прямой энергетической щели: 1.35 эВ (расчет) по сравнению 1.42 эВ (эксперимент). Значение ширины запрещенной зоны в рамках ТФП равно 0.33 эВ. Гораздо меньшее согласие наблюдается для параметра ширины не прямой щели вдоль Γ – X , причем GW переоценивает величину щели: 1.31 (ТФП), 2.30 (GW), 1.98 эВ (эксперимент). Данный факт может быть связан

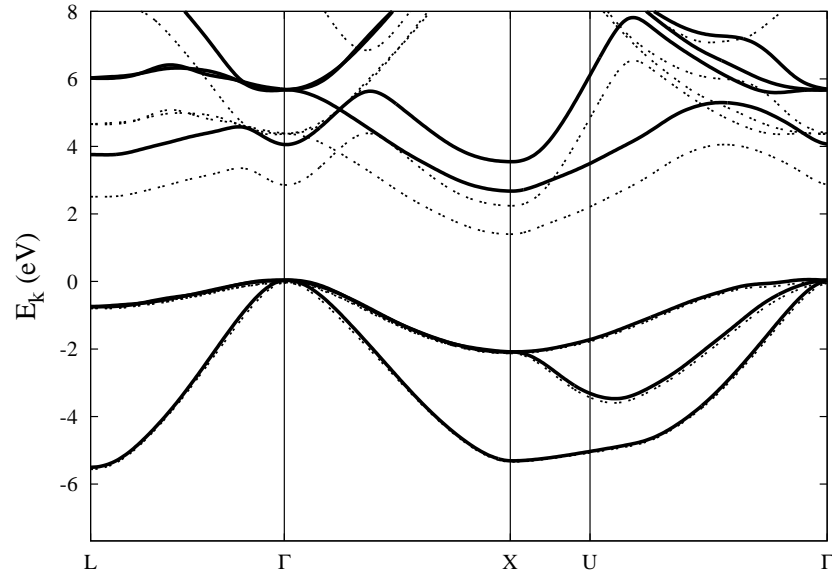


Рис. 5. Зонная структура AlP, рассчитанная в приближении локальной плотности (плюсы, сплошные линии) и в приближении GW (кресты, штриховая линия). По оси x отложена координата внутри зоны Бриллюэна и отмечены точки максимальной симметрии. Ширина запрещенной зоны составляет: прямая щель вдоль Γ - Γ – 2.9 (ТФП), 3.9 (GW), 3.63 эВ (эксперимент [27]); непрямая вдоль Γ -X – 1.4 (ТФП), 2.51 (GW), 2.50 эВ (эксперимент [27])

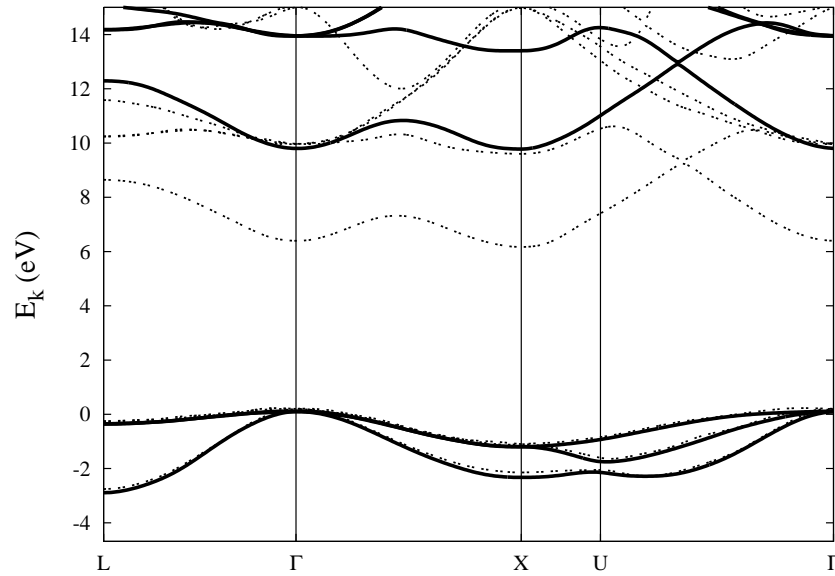


Рис. 6. Зонная структура LiCl, рассчитанная в приближении локальной плотности (штриховая линия) и в приближении GW (сплошные линии). По оси x отложена координата внутри зоны Бриллюэна и отмечены точки максимальной симметрии. Ширина запрещенной зоны составляет: прямая щель вдоль Γ - Γ – 6.2 (ТФП), 9.5 (GW), 9.40 эВ (эксперимент [28]); непрямая вдоль Γ -X 6.1 (ТФП), 9.7 (GW), 9.8 эВ (предыдущие расчеты [12])

как с точностью экспериментальных измерений, так и со сложностью численного определения минимума не прямой щели в направлении $\Gamma-X$. С другой стороны, ширина не прямой щели в расчетах вдоль $\Gamma-L$ есть 1.95 эВ.

Для AlP ширина запрещенной зоны в расчете по методу GW также находится в гораздо лучшем согласии с экспериментальными данными, чем с шириной, полученной с помощью ТФП. Ширина не прямой щели $\Gamma-X$ практически совпадает с экспериментальным значением в случае GW-расчета: 1.4 (ТФП), 2.51 (GW), 2.50 эВ (эксперимент); ширина прямой щели $\Gamma-\Gamma$ обладает большей погрешностью: 2.9 (ТФП), 3.9 (GW), 3.63 эВ (эксперимент). Последнее может быть объяснено исходя из того факта, что верх валентной зоны для AlP соответствует высоколокализованному состоянию, которое, как правило, трудно описать с помощью базиса из плоских волн. Аналогично, проводя сравнение с предыдущими работами [12, 31–33], можно видеть в целом сходную картину и немного лучшее согласие результатов настоящей работы с экспериментом.

Наконец, для изолятора LiCl ширина запрещенной зоны составляет: прямая щель вдоль $\Gamma-\Gamma$ – 6.2 (ТФП), 9.5 (GW), 9.40 эВ (эксперимент [28]); не прямая щель вдоль $\Gamma-X$ – 6.1 (ТФП), 9.7 (GW), 9.8 эВ (предыдущие расчеты [12]). В общем видна сходная картина для всех трех полупроводников с разными ширинами запрещенной зоны: результаты настоящей работы при сравнении с предыдущими подобными расчетами [12, 31–33] показывают лучшее согласие с экспериментом, что позволяет еще раз отметить целесообразность применения реализованного подхода G_0W_0 .

Заключение

В настоящее время одной из основных проблем реализации точных расчетов зонной структуры является анализ сходимости конечных данных в зависимости от начальных параметров. В качестве начальных параметров можно рассматривать количество базисных функций в начальном расчете ТФП (в случае использования базиса, состоящего из плоских волн, их максимальную кинетическую энергию E_{cut}), количество рассчитываемых энергетических зон N_{bands} , граничное значение энергии для расчета диэлектрической проницаемости $E_{\text{cut}}^{\epsilon}$. Эти три параметра определяют вычислительную сложность расчетов. При этом, пытаясь добиться необходимой точности, не стоит забывать о том, что используемый метод все же является приближенным, поскольку реализован в рамках теории возмущений. Иначе говоря, существуют также физические ограничения на предельную точность. Для расчета энергетической структуры AlP анализ сходимости показал, что по E_{cut} и $E_{\text{cut}}^{\epsilon}$ сходимость конечных результатов лежит в пределах 0.025 эВ, по N_{bands} сходимость лежит в тех же пределах. Совместный анализ сходимости по всем трем параметрам позволит определить, каким образом можно еще улучшить результаты, однако все еще представляет значительную вычислительную сложность.

Сравнивая GW-подход с другими методами описания электронной структуры полупроводников, можно отметить несколько моментов. Во-первых, по сравнению с приближенными подходами вроде метода сильной связи или метода $k \cdot p$ [7] GW-приближение позволяет достичь гораздо более полного описания системы, поскольку учитывает многочастичные эффекты в явном виде. Во-вторых, описанный механизм представляет собой надстройку над результатами ТФП, поэтому по крайней мере в отношении приближения локальной плотности дает возможность более точно рассчитать энергетическую структуру. Более сложные схемы описания обменно-корреляционного взаимодействия внутри ТФП позволяют сами по себе добиться лучших результатов (например, [29]), однако иногда имеют

не достаточно полное физическое обоснование. В-третьих, необходимо упомянуть, что GW-подход является довольно затратным с вычислительной точки зрения, поскольку подразумевает знание волновых функций и собственных значений энергии для достаточно большого числа энергетических уровней системы в нулевом приближении, а также большое число операций линейной алгебры. Таким образом, можно заключить, что в описанном нами виде подход GW позволяет получать точные данные об электронной структуре полупроводников при условии наличия достаточных вычислительных мощностей.

Рассматривая подход G_0W_0 , описанный и примененный нами в настоящей статье, в сравнении с другими реализациями подходов на основе многочастичной теории возмущений в приближении GW (перечислены, например, в [30]), можно отметить, что в силу значительной сложности вычислительных алгоритмов сравнение точности расчетов по отношению к экспериментальным результатам и точности по отношению к сходимости вычислительных методов все еще является не до конца исследованным вопросом. Как показывает настоящая работа, улучшения согласия с экспериментом можно добиться путем реализации точных параметров сходимости в рамках G_0W_0 . В то же время, поскольку вычислительная реализация алгоритмов самосогласованного подхода GW [30] требует еще больших мощностей ЭВМ, представляется пока не вполне ясным, каким образом это влияет на сходимость конечных результатов в рамках данного подхода. В заключение можно отметить также, что поскольку речь идет о сравнении величин энергии порядка нескольких мэВ, в случае рассмотренных в работе полупроводников различие между GW-подходами не является большим, однако для оксидов переходных металлов, например, этот вопрос более актуален.

Summary

T. T. Bazhiron, M. Kh. Salakhov. Calculation of Semiconductor Band Structure Based on Density Functional Theory and Many-Body Perturbation Theory.

This paper describes in detail the energy band structure calculation method for solids. The calculation results are given for three semiconductors with different bandgap values. The electronic wavefunctions and energy levels in the first approximation are obtained using density functional theory (DFT). The quasiparticle energy levels calculation mechanism is described based on the DFT results and many-body perturbation theory in the GW approximation. Energy eigenvalues inside the Brillouin zone are obtained with a state-of-the-art accuracy using high convergence parameters and Wannier interpolation. Quasiparticle states are found to have good agreement with experimental data. The advantages and limitations of the utilized approach are mentioned.

Key words: density functional theory, GW approximation, eigenenergy, band structure, quasiparticle energy levels, electron transition, dispersion relations.

Литература

1. *Dreizler R., Gross E.* Density Functional Theory. – N. Y.: Plenum Press, 1995. – 377 p.
2. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, No 3B. – P. B864–B871.
3. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, No 4A. – P. A1133–A1138.
4. *Ceperley D.M., Alder B.J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45, No 7. – P. 566–569.
5. *Perdew J.P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23, No 10. – P. 5048–5079.

6. *Perdew J.P. et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, No 11. – P. 6671–6687.
7. *Yu P., Cardona M.* Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. – London: Springer, 2009. – 775 p.
8. *Hedin L.* New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 139, No 3A. – P. A796–A823.
9. *Hybertsen M.S., Louie S.G.* First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V. 55, No 13. – P. 1418–1421.
10. *Горбатов О.И.* К проблеме расчета энергии запрещенной зоны MgO в рамках теории функционала электронной плотности // *Электр. журн. «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы».* – 2007. – № 1. – URL: http://ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/2007_1_7.pdf, свободный.
11. *Mostofi A.A., Yates J.R., Lee Y.-S., Souza I., Vanderbilt D., Marzari N.* wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions // *Comput. Phys. Commun.* – 2008. – V. 178, No 9 - P. 685–699.
12. *Zhu X., Louie S.G.* Quasiparticle band structure of thirteen semiconductors and insulators // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No 17. – P. 14142–14156.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики: в 10 т. – М.: Физматлит, 2003. – Т. III, VIII, IX.
14. *Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В.* Введение в теорию квантованных полей. – М.: Наука, 1984. – 598 с.
15. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. – М.: Добросвет, 1998. – 514 с.
16. *Mahan G.D.* Many-Particle Physics. – N. Y.: Plenum Press, 1990. – 1032 p.
17. *Baroni S., Corso A.D., de Gironcoli S., Gianozzi P.* <http://www.pwscf.org/>
18. *Ihm J., Cohen M.L.* Momentum-space formalism for the total energy of solids // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V. 12, No 21. – P. 4409–4422.
19. *Troullier N., Martins J.L.* Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No 3. – P. 1993–2006.
20. *Salpeter E.E., Bethe H.A* A relativistic equation for bound-state problems // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 84, No 6. – P. 1232–1242.
21. *Hybertsen M.S., Louie S.G.* Electron correlations in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34, No 8. – P. 5390–5413.
22. *Godby R.W., Schlüter M., Sham L.J.* Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56, No 22. – P. 2415–2418.
23. *Friedrich C., Schindlmayr A.* Many-body perturbation theory: the GW approximation // *Computational Nanoscience: Do it yourself!* – 2006. – V. 31. – P. 335–355.
24. *Keyling R., Schone W.D., Ekardt W.* Comparison of the lifetime of excited electrons in noble metals // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 3. – P. 1670–1673.
25. *Estrera J.P., Duncan W.M., Glosser R.* Complex Airy analysis of photorefectance spectra for III-V semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, No 11. – P. 7281–7294.

26. *Aspnes D.E., Olson C.G., Lynch D.W.* Ordering and absolute energies of L_6^c and X_6^c conduction band minima in GaAs // Phys. Rev. Lett. – 1976. – V. 37, No 12. – P. 766–769.
27. *Monemar B.* Fundamental Energy Gaps of AlAs and AlP from Photoluminescence Excitation Spectra // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, No 12. – P. 5711–5718.
28. *Johansson L.I., Hagström S.B.M.* Core Level and Band Structure Energies of the Alkali Halides LiF, LiCl and LiBr Studied by ESCA // Phys. Scr. – 1976. – V. 14, No 1–2. – P. 55–59.
29. *Heyd J., Scuseria G.E.* Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121, No 3. – P. 1187–1192.
30. *Shishkin M., Kresse G.* Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75, No 23. – P. 235102-1–235102-9.
31. *Remediakis I.N., Kaxiras E.* Band-structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, No. 8. – P. 5536–5543.
32. *Shimazaki T., Asai Y.* Energy band structure calculations based on screened Hartree-Fock exchange method: Si, AlP, AlAs, GaP, and GaAs // J. Chem. Phys. – 2010. – V. 132, No 22. – P. 224105-1–224105-7.
33. *Yua L.H., Yaaa K.L., Liua Z.L.* Electronic band structures of filled tetrahedral semiconductor LiMgP and zinc-blende AlP // Solid State Commun. – 2005. – V. 135, No 1–2. – P. 124–128.

Поступила в редакцию
17.05.10

Бажиров Тимур Тынлыбекович – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *timur.bazhirov@gmail.com*

Салахов Мякзюм Халимулович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *mkhsalakhov@gmail.com*